

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
6. Dezember 2001 (06.12.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/92436 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C09K 5/10**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/06205

(22) Internationales Anmeldedatum:  
31. Mai 2001 (31.05.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 27 137.5 31. Mai 2000 (31.05.2000) DE  
100 31 020.6 26. Juni 2000 (26.06.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **LINDE GAS AG** [DE/DE]; Seitnerstrasse 70, 82049  
Höllriegelskreuth (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PRALLER, An-  
dreas** [DE/DE]; Am Loischbogen 7d, 82515 Wolfrat-  
shausen (DE). **REINHARDT, Hans-Jürgen** [DE/DE];  
Max-Josef-Park 4, 82319 Starnberg (DE).

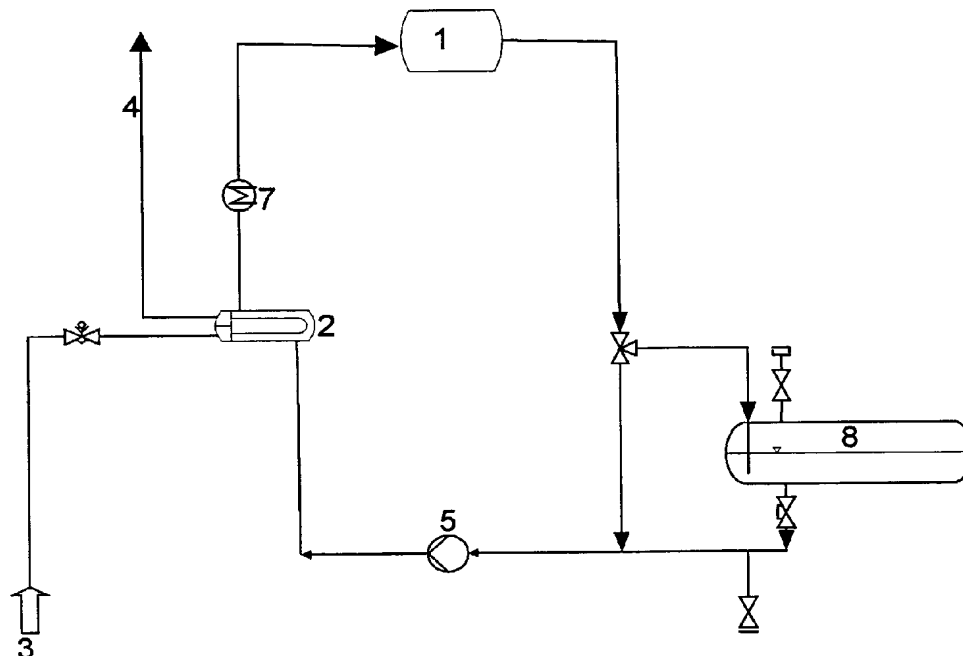
(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,  
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,  
MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,  
ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: HEAT TRANSFER MEDIUM FOR LOW TEMPERATURES

(54) Bezeichnung: WÄRMETRÄGER FÜR TIEFE TEMPERATUREN



(57) Abstract: The invention relates to the use of a non-cyclic hydrocarbon containing at least five carbon atoms as a heat transfer medium at a temperature ranging from -150 °C to +120 °C.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 01/92436 A1



ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.*

**Veröffentlicht:**

- *mit internationalem Recherchenbericht*
- *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen*

## Beschreibung

### Wärmeträger für tiefe Temperaturen

Die Erfindung betrifft die Verwendung eines Kohlenwasserstoffs als Wärmeträger.

In der chemischen und pharmazeutischen Industrie werden häufig Verfahren durchgeführt, deren Temperatur in einem sehr weiten Temperaturbereich eingestellt werden muss. Die Temperierung des Apparates oder der Prozesseinheit erfolgt mittels einer Wärmeübertragungsanlage, die einen oder mehrere Kühl- bzw. Wärmekreisläufe enthält, in denen ein oder mehrere Wärmeträger geführt werden. Der Wärmeträger wird in einem Wärmeaustauscher entsprechend der gewünschten Prozesstemperatur abgekühlt und /oder in einem zweiten Wärmeaustauscher erwärmt und in einem den Apparat oder die Prozesseinheit enthaltenden Kreislauf umgepumpt.

Als Wärmeträger werden in der Regel synthetische Öle verwendet. Da der Schmelzpunkt der synthetischen Öle nicht niedrig genug ist – minimal  $-110^{\circ}\text{C}$  – und die Viskosität der synthetischen Öle bei tiefen Temperaturen auf so hohe Werte ansteigt, dass diese nicht mehr umgepumpt werden können, sind synthetische Öle auf den Einsatzbereich oberhalb von etwa  $-95^{\circ}\text{C}$  beschränkt.

Aus der DE 42 40 306 C2 ist die Verwendung von Methylcyclopentan als Wärmeträger bekannt. Aufgrund des niedrigen Schmelzpunkts und der Tatsache, dass die Viskosität dieses Mediums bei tiefen Temperaturen nur geringfügig zunimmt, findet Methylcyclopentan im Temperaturbereich bis  $-130^{\circ}\text{C}$  als Wärmeträger Verwendung.

Aufgabe vorliegender Erfindung ist es, einen Stoff zu finden, der auch bei tiefen Temperaturen als Wärmeträger eingesetzt werden kann und auch bei hohen Temperaturen noch flüssig ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass ein nichtzyklischer, mindestens fünf Kohlenstoffatome enthaltender Kohlenwasserstoff bei einer Temperatur zwischen  $-150^{\circ}\text{C}$  und  $+120^{\circ}\text{C}$  als Wärmeträger verwendet wird.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass nichtzyklische, mindestens fünf Kohlenstoffatome enthaltende Kohlenwasserstoffe hervorragende Wärmeträgereigenschaften besitzen. Diese Kohlenwasserstoffe sind aufgrund ihrer Schmelz- und Siedepunkte und ihrer auch in der Nähe der jeweiligen Schmelzpunkte niedrigen Viskosität in einem weiten Temperaturbereich als Wärmeträger einsetzbar. Zudem besitzen die Kohlenwasserstoffe relativ hohe spezifische Wärmekapazitäten, so dass zur Übertragung einer vorgegebenen Wärmeleistung ein relativ geringer Wärmeträgerfluss eingestellt werden muss.

Bisher war es nötig, mehrere Wärmeträger zu verwenden, wenn die Temperatur in einem großen Temperaturbereich variiert werden musste. Mit Hilfe der genannten Kohlenwasserstoffe ist es nunmehr möglich, einen Temperaturbereich zwischen etwa  $-150^{\circ}\text{C}$  und über  $100^{\circ}\text{C}$  mit einem einzigen Wärmeträger abzudecken.

Vorzugsweise werden Kohlenwasserstoffe mit fünf oder sechs Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 3-Methylpentan, 2-Methylpentan oder Isohexan, 1,5-Hexadien oder 1-Hexen, als Wärmeträger verwendet. So besitzen beispielsweise die letztgenannten Verbindungen bei  $-110^{\circ}\text{C}$  eine Viskosität, die um einen Faktor 2 bis 4 unterhalb der Viskosität von Methylcyclopentan liegt. Die Schmelzpunkte dieser Medien sind bis zu 20K niedriger als der von Methylcyclopentan.

Die erfindungsgemäßen Wärmeträger sind zum einen bei Temperaturen zwischen  $-50^{\circ}\text{C}$  und  $-130^{\circ}\text{C}$  aufgrund ihrer geringen Zähigkeit leichter umpumpbar als die bekannten Wärmeträger, zum anderen sind sie in dem Temperaturbereich unterhalb von  $-130^{\circ}\text{C}$  einsetzbar, in dem bisher keine als Wärmeträger geeignete Medien bekannt waren.

Die erfindungsgemäßen Wärmeträger sind in einem großen Temperaturbereich zwischen etwa  $-150^{\circ}\text{C}$  und  $+120^{\circ}\text{C}$  und unter Einsatz besonderer Maßnahmen auch noch über  $+120^{\circ}\text{C}$  einsetzbar. Die besonderen Vorteile der Erfindung, nämlich die geringe Viskosität und der niedrige Schmelzpunkt der Kohlenwasserstoffe, zeigen sich aber insbesondere bei tiefen Temperaturen zwischen  $-150^{\circ}\text{C}$  und  $-100^{\circ}\text{C}$ .

Jedoch auch bei höheren Temperaturen beispielsweise bis  $120^{\circ}\text{C}$  und darüber eignen sich nichtzyklische, mindestens fünf Kohlenstoffatome enthaltende Kohlenwasserstoffe

hervorragend als Wärmeträger. Vorzugsweise wird die durch den Siedepunkt vorgegebene obere Temperaturgrenze durch Beaufschlagung des Wärmeträgers mit einem Druck zwischen 1 bar und 5 bar, vorzugsweise zwischen 1,5 bar und 3,5 bar, verschoben. Auf diese Weise können der Siedepunkt des Wärmeträgers und damit dessen Einsatzbereich auf Temperaturen von 120°C und mehr erweitert werden.

In der Praxis werden die beanspruchten Kohlenwasserstoffe nicht bis an die durch den Schmelzpunkt bestimmte untere Temperaturgrenze abgekühlt, um ein teilweises oder vollständiges Ausfrieren der Kohlenwasserstoffe zu vermeiden. Vorzugsweise wird der Kohlenwasserstoff bei einer Temperatur oberhalb von 10 K, bevorzugt 15 K, über seinem Schmelzpunkt verwendet. Bei diesen Temperaturen ist eine Verfestigung des Kohlenwasserstoffes ausgeschlossen, die einen Ausfall der Wärmeübertragungsanlage nach sich ziehen würde.

Die Erfindung sowie weitere Einzelheiten der Erfindung werden im folgenden anhand von dem in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiel näher erläutert. Hierbei zeigt die :

Figur        eine Wärmeübertragungsanlage zur Temperierung eines chemischen Reaktors.

In einem Reaktor 1 werden chemische Reaktionen durchgeführt, die es erforderlich machen, in dem Reaktor 1 Temperaturen zwischen -120°C und +100°C einzustellen. Hierzu wird der Reaktor 1 mit Hilfe eines im Kreislauf geführten Wärmeträgers temperiert. Als Wärmeträger wird 3-Methylpentan verwendet.

Zur Erzielung tiefer Temperaturen wird das 3-Methylpentan in einem Wärmetauscher 2 gegen flüssigen Stickstoff 3 abgekühlt. Der verdampfende Stickstoff wird über Leitung 4 abgezogen. Das abgekühlte 3-Methylpentan kühlt in indirektem Wärmeaustausch den Reaktor 1 ab. Der erwärmte Wärmeträger wird dann mit der Pumpe 5 zum Wärmetauscher 2 zurückgepumpt und wieder abgekühlt. Die Temperatur des Reaktors 1 wird über die Temperatur des Wärmeträgers nach dem Wärmetauscher 2 geregelt.

Zur Erwärmung des Reaktors 1 auf Temperaturen bis 100°C ist in den Kreislauf ein zweiter Wärmetauscher 7 geschaltet, in dem das 3-Methylpentan erhitzt wird. Aufgrund

des sehr breiten Temperaturbereichs von mehr als 200 K, der von dem Wärmeträger durchfahren wird, ist es notwendig, an den Wärmeträgerkreislauf einen Expansionsbehälter 8 anzuschließen, um die mit der Temperaturänderung einhergehende Volumenänderung des Wärmeträgers auszugleichen.

Patentansprüche

1. Verwendung eines Kohlenwasserstoffs als Wärmeträger, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein nichtzyklischer, mindestens fünf Kohlenstoffatome enthaltender Kohlenwasserstoff bei einer Temperatur zwischen  $-150^{\circ}\text{C}$  und  $+120^{\circ}\text{C}$  verwendet wird.
2. Verwendung eines Kohlenwasserstoffs nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Kohlenwasserstoff fünf oder sechs Kohlenstoffatome enthält.
3. Verwendung eines Kohlenwasserstoffs nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass 3-Methylpentan, 2-Methylpentan, 1,5-Hexadien oder 1-Hexen als Wärmeträger verwendet werden.
4. Verwendung eines Kohlenwasserstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Kohlenwasserstoff unter einem Druck zwischen 1 bar und 5 bar, vorzugsweise zwischen 1,5 bar und 3,5 bar, verwendet wird.
5. Verwendung eines Kohlenwasserstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Kohlenwasserstoff bei einer Temperatur zwischen  $-150^{\circ}\text{C}$  und  $-100^{\circ}\text{C}$  verwendet wird.
6. Verwendung eines Kohlenwasserstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Kohlenwasserstoff bei einer Temperatur oberhalb von 10 K, bevorzugt 15 K, über seinem Schmelzpunkt verwendet wird.
7. Verwendung eines Kohlenwasserstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Wärmeträger für Wärmeübertragungsanlagen in der chemischen und pharmazeutischen Industrie.

1/1

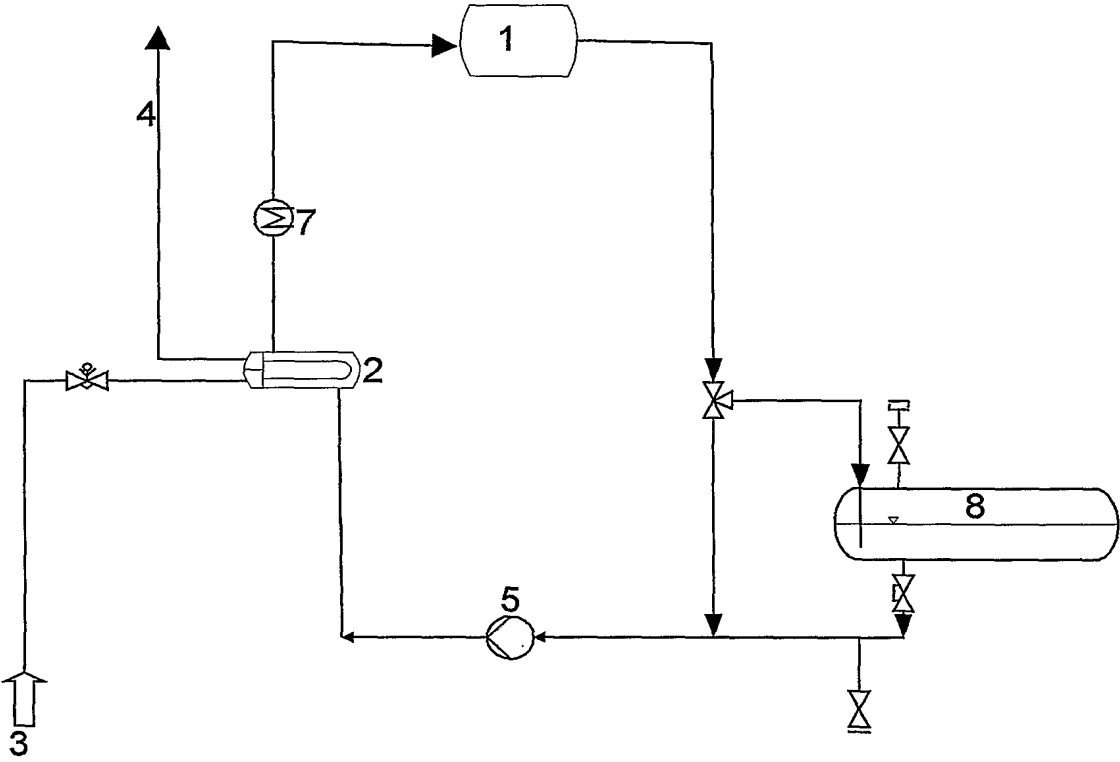


FIG. 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int ional Application No

PCT/EP 01/06205

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C09K5/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 42 40 306 A (BAYER AG) 9 June 1994 (1994-06-09) cited in the application claim 1 ---	1-7
A	DE 198 53 571 A (MESSER GRIESHEIM GMBH) 25 May 2000 (2000-05-25) claim 1 ---	1-7
X	US 4 474 924 A (POWERS KENNETH W ET AL) 2 October 1984 (1984-10-02) column 16, line 60-62 ---	1-7
X	US 3 516 935 A (MONFORTE FRANK R ET AL) 23 June 1970 (1970-06-23) column 4, line 26 - line 38 ---	1-7
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 September 2001

Date of mailing of the international search report

04/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoffmann, K

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int ional Application No

PCT/EP 01/06205

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 324 670 A (KLEEF ALFRED L VAN) 13 June 1967 (1967-06-13) column 3, line 6 - line 43 ---	1-7
X	US 5 117 648 A (KOWALSKI GREGORY J ET AL) 2 June 1992 (1992-06-02) column 4, line 31 - line 34 -----	1-7

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/06205

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4240306	A	09-06-1994	DE 4240306 A1	09-06-1994
DE 19853571	A	25-05-2000	DE 19853571 A1	25-05-2000
US 4474924	A	02-10-1984	CA 1218177 A1	17-02-1987
			EP 0117635 A2	05-09-1984
			JP 1980354 C	17-10-1995
			JP 7000669 B	11-01-1995
			JP 59172508 A	29-09-1984
US 3516935	A	23-06-1970	BE 709879 A	30-05-1968
			DE 1767199 A1	05-01-1972
			FR 1552637 A	03-01-1969
			GB 1225513 A	17-03-1971
			JP 50002601 B	28-01-1975
			NL 6803623 A ,B	11-10-1968
			SE 346981 B	24-07-1972
US 3324670	A	13-06-1967	NL 6413015 A	10-05-1966
			DE 1245999 B	
			FR 1453574 A	19-12-1966
			GB 1054149 A	
US 5117648	A	02-06-1992	US 5309736 A	10-05-1994
			US 5239837 A	31-08-1993

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09K5/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 42 40 306 A (BAYER AG) 9. Juni 1994 (1994-06-09) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 ---	1-7
A	DE 198 53 571 A (MESSER GRIESHEIM GMBH) 25. Mai 2000 (2000-05-25) Anspruch 1 ---	1-7
X	US 4 474 924 A (POWERS KENNETH W ET AL) 2. Oktober 1984 (1984-10-02) Spalte 16, Zeile 60-62 ---	1-7
X	US 3 516 935 A (MONFORTE FRANK R ET AL) 23. Juni 1970 (1970-06-23) Spalte 4, Zeile 26 - Zeile 38 ---	1-7
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&amp;\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. September 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/10/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoffmann, K

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int lionales Aktenzeichen

PCT/EP 01/06205

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 324 670 A (KLEEF ALFRED L VAN) 13. Juni 1967 (1967-06-13) Spalte 3, Zeile 6 - Zeile 43 -----	1-7
X	US 5 117 648 A (KOWALSKI GREGORY J ET AL) 2. Juni 1992 (1992-06-02) Spalte 4, Zeile 31 - Zeile 34 -----	1-7

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/06205

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 4240306	A	09-06-1994	DE	4240306 A1	09-06-1994
DE 19853571	A	25-05-2000	DE	19853571 A1	25-05-2000
US 4474924	A	02-10-1984	CA	1218177 A1	17-02-1987
			EP	0117635 A2	05-09-1984
			JP	1980354 C	17-10-1995
			JP	7000669 B	11-01-1995
			JP	59172508 A	29-09-1984
US 3516935	A	23-06-1970	BE	709879 A	30-05-1968
			DE	1767199 A1	05-01-1972
			FR	1552637 A	03-01-1969
			GB	1225513 A	17-03-1971
			JP	50002601 B	28-01-1975
			NL	6803623 A , B	11-10-1968
			SE	346981 B	24-07-1972
US 3324670	A	13-06-1967	NL	6413015 A	10-05-1966
			DE	1245999 B	
			FR	1453574 A	19-12-1966
			GB	1054149 A	
US 5117648	A	02-06-1992	US	5309736 A	10-05-1994
			US	5239837 A	31-08-1993